

УДК 539.213.2

В. К. Долгий, ассистент (БГТУ);**А. Е. Почтенный**, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ)**ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В МАТЕРИАЛЕ
С НЕСКОЛЬКИМИ ТИПАМИ ПРИМЕСИ**

Экспериментально исследованы зависимости проводимости, ее энергии активации и туннельного множителя пленок безметалльного фталоцианина от дозы положительных ионов железа энергией 15 кэВ. Экспериментальные данные сопоставлены с расчетами по многоуровневой модели прыжковой проводимости. Показано, что электропроводность ионно-легированных пленок фталоцианина обусловлена прыжковым переносом электронов по собственным, по примесным состояниям и по совместной системе собственных и примесных электронных состояний.

The electrical conduction, activation energy and tunneling factor of metal-free phthalocyanine films were measured depends on the fluence of iron positive ions with 15 keV energy. The experimental data was compared with calculation in framework of multi-level model of hopping conduction. It is shown that the conduction of ion-implanted phthalocyanine films is provided by electron hopping transport through intrinsic states, impurity states, and through both intrinsic and impurity electron states.

Введение. Пленки полупроводниковых веществ являются основой ряда современных элементов электронной техники [1, 2]. Ионная имплантация позволяет улучшить характеристики этих устройств [3]. В то же время разработка методик целенаправленного ионно-лучевого модифицирования электронных свойств фталоцианиновых слоев затруднена недостаточным знанием механизмов влияния ионной имплантации на электрофизические свойства фталоцианинов.

Целью данной работы является обобщение теоретической модели прыжковой проводимости в органических материалах, учитывающей наличие в исследуемых материалах более одного типа примесей, и сопоставление результатов теоретического расчета с полученными экспериментальными данными.

Основная часть. Рассмотрим теоретическую модель прыжковой проводимости по многоуровневой системе центров локализации. При исследовании теоретических принципов многоуровневого прыжкового электропереноса наложим следующие условия: так как пленки фталоцианинов находятся в атмосфере, на их проводимость могут оказывать влияние составляющие эту атмосферу газы. Проводимость будет определяться как собственными центрами локализации, так и центрами локализации, обусловленными адсорбированным кислородом; при введении в исходный материал модифицирующих примесей появляются дополнительные электронные энергетические уровни.

Задача описания проводимости в такой системе может быть решена как задача прыжкового переноса электронов по системе N параллельных каналов, соответствующих различным

электронным энергетическим уровням с номерами i , радиусы локализации электронов на которых будут иметь значения a_i . Удельные проводимости σ_i , обусловленные каждой системой уровней, можно представить как

$$\sigma_i = (\sigma_{03})_i \exp\left(-\frac{\alpha}{a_i n_i^{1/3}} - \frac{E_{ai}}{kT}\right), \quad (1)$$

где $(\sigma_{03})_i$ – постоянные, зависящие от радиуса локализации; $\alpha = 1,73$ – перколяционная константа; n_i – концентрации центров локализации, соответствующие различным электронным энергетическим уровням; E_{ai} – энергии активации соответствующих этим уровням проводимостей.

Величины E_{ai} определяются соотношением

$$E_{ai} = \frac{0,99e^2 n_i^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}. \quad (2)$$

Тогда удельная проводимость материала, содержащего примеси, будет равна

$$\sigma = \sum_{i=1}^{i=N} \sigma_i, \quad (3)$$

а наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости вычисляется как

$$E_a = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} E_{ai} \sigma_i}{\sum_{i=1}^{i=N} \sigma_i}. \quad (4)$$

Для анализа этой модели были выполнены численные расчеты зависимости энергии активации проводимости от относительной концентрации адсорбированного кислорода и от

относительной концентрации ионно-имплантированной примеси.

Концентрации центров локализации должны быть связаны между собой соотношением

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = \text{const}, \quad (5)$$

где n – полная концентрация центров локализации, равная концентрации собственных центров локализации в материале без примесей; n_1 – концентрация центров локализации, соответствующая собственным состояниям; n_2 – концентрация адсорбированного кислорода, связанного собственными состояниями; n_3 – концентрация ионно-имплантированной примеси; n_4 – концентрация адсорбированного кислорода, связанного ионно-имплантированной примесью.

Относительные концентрации ионно-имплантированной примеси и адсорбированного кислорода определим как

$$z = \frac{n_3}{n}, \quad x = \frac{n_2 + n_4}{n}. \quad (6)$$

Добавив к выражениям (5) и (6) соотношение

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{n_4}{n_3} \quad (7)$$

и решая полученную систему уравнений, получим, что концентрации центров локализации могут быть рассчитаны по формулам

$$n_1 = n(1 - x - z); \quad n_2 = nx \frac{(1 - x - z)}{1 - x}; \quad (8)$$

$$n_3 = nz; \quad n_4 = nz \frac{x}{1 - x}.$$

Тогда удельная проводимость материала, содержащего примеси, и наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости будут равны

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4;$$

$$E_a = \frac{E_{a1}\sigma_1 + E_{a2}\sigma_2 + E_{a3}\sigma_3 + E_{a4}\sigma_4}{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4}. \quad (9)$$

Предположим, что энергетические уровни ионно-имплантированной примеси не перекрываются с собственными электронными состояниями фталоцианина и энергетический зазор между пиком плотности примесных состояний и ближайшей разрешенной зоной составляет величину, много большую тепловой энергии. В этом случае перенос электронов должен осуществляться по одному из двух каналов – по собственным либо примесным локализованным состояниям, один из которых следст-

вие экспоненциальной зависимости электропроводности от концентрации центров локализации является экспоненциально преобладающим. Для расчетов использовались значения концентрации и радиусов локализации электронов, соответственно равные $n = 2,15 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $a_1 = 0,425 \text{ нм}$, $a_2 = 0,27 \text{ нм}$, $a_3 = 0,18 \text{ нм}$, $a_4 = 0,12 \text{ нм}$.

При построении зависимостей энергии активации проводимости и туннельного множителя от относительной концентрации ионно-имплантированной примеси использовались значения относительной концентрации адсорбированного кислорода x , равные 0,03; 0,2 и 0,6.

Результаты расчетов по многоуровневой модели прыжковой проводимости энергии активации проводимости приведены на рис. 1.

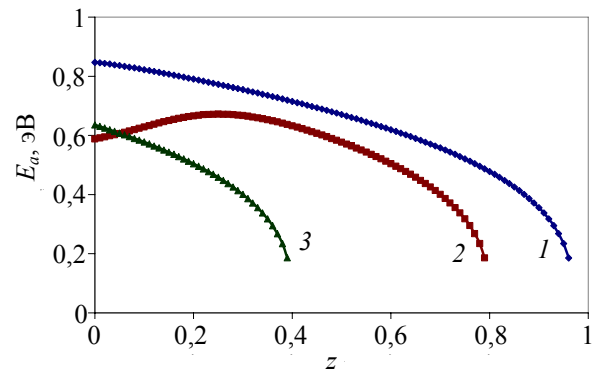


Рис. 1. Зависимость энергии активации проводимости от относительной концентрации ионно-имплантированной примеси при не перекрывании уровней ионно-имплантированной примеси с собственными состояниями фталоцианина: 1 – при $x = 0,03$; 2 – при $x = 0,2$; 3 – при $x = 0,6$

В случае, когда энергетические уровни ионно-имплантированной примеси будут располагаться в области собственных электронных состояний фталоцианина, то тогда перенос электронов должен осуществляться по общей схеме собственных и примесных центров локализации. Зависимость энергии активации проводимости от концентрации примеси должна иметь вид части общей кривой с наличием максимума, характерной для прыжковой проводимости. При малой концентрации собственных центров локализации с увеличением концентрации примеси энергия активации проводимости может расти, достигая максимума, а затем уменьшаться. При большой концентрации собственных центров локализации должно наблюдаться только убывание энергии активации с ростом концентрации примеси. Для расчетов использовались значения $a_2 = 0,18 \text{ нм}$,

$a_3 = 0,27$ нм. Результаты расчетов представлены на рис. 2.

Пленки безметалльного фталоцианина (Pc) толщиной 200 нм были получены методом лазерного распыления в вакууме 10^{-2} Па порошкообразной мишени с последующим осаждением газообразных продуктов распыления на подложки из поликора со встречно-штыревой системой электродов, находящихся при комнатной температуре. Измерения проводимости и ее температурной зависимости в интервале температур 293–368 К осуществлялись методом вольтметра-амперметра в вакууме при давлении 10^{-1} Па. Имплантация положительных ионов железа проводилась на установке с контактно-дуговым ионным источником, принцип действия которого основан на низковольтном вакуумном дуговом разряде [4]. Модифицирование пленок фталоцианина осуществлялось энергией 15 кэВ. Доза облучения, определяемая по силе тока ионного пучка, выбиралась таким образом, чтобы эффективная концентрация ионов железа была примерно на два порядка меньше концентрации молекул в безметалльном фталоцианине, которая составляет $1,69 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

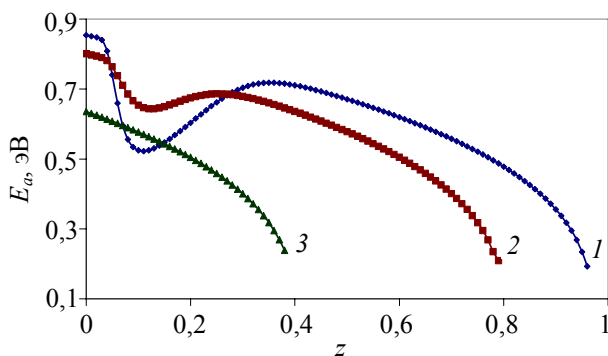


Рис. 2. Зависимость энергии активации проводимости от относительной концентрации ионно-имплантированной примеси при расположении уровней ионно-имплантированной примеси в области собственных состояний фталоцианина: 1 – при $x = 0,03$; 2 – при $x = 0,2$; 3 – при $x = 0,6$

Экспериментальное исследование микроскопических параметров прыжкового электропереноса в пленках безметалльного фталоцианина проводилось с использованием метода циклической термодесорбции [5].

Экспериментальные зависимости энергии активации проводимости пленок фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа приведены на рис. 3.

Интерпретация полученных результатов может быть осуществлена на основе модели мно-

гоуровневого прыжкового электропереноса, используя рис. 2. При имплантации ионов железа в пленках безметалльного фталоцианина образуются центры локализации, обусловленные внедряемой примесью. Такими центрами являются атомы железа, а также продукты разрушения молекул фталоцианина. Их концентрация не зависит от концентрации адсорбированного кислорода, а определяется дозой облучения. Поскольку влияние имплантированной примеси на электрофизические свойства обусловлено концентрацией примесей и энергетическим положением примесных уровней, то можно предположить, что при имплантации ионов железа энергетические уровни ионно-имплантированной примеси расположены в области собственных электронных состояний безметалльного фталоцианина.

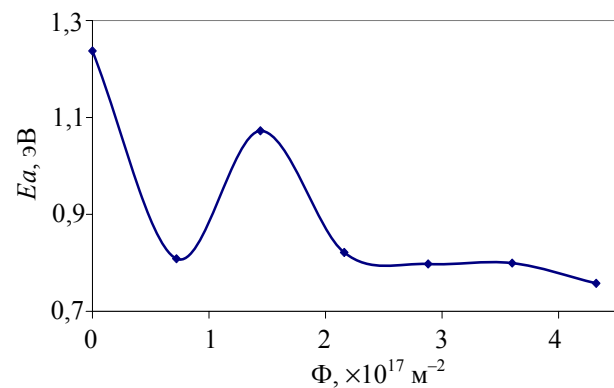


Рис. 3. Зависимость энергии активации проводимости пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

Снижение энергии активации после первой имплантации и соответствующее уменьшение предэкспоненциального множителя связано с переходом к проводимости по совместной системе собственных и примесных центров локализации. Последующее повышение энергии активации и соответствующее увеличение предэкспоненциального множителя показывает, что проводимость осуществляется по центрам локализации ионно-имплантированной примеси. Как видно из рис. 2, при некотором значении относительной концентрации ионно-имплантированной примеси происходит перезахват уровня Ферми собственными состояниями, которые и обеспечивают дальнейший перенос электронов. Качественно поведение расчетных и экспериментальных зависимостей согласуется.

Заключение. Показано, что характер зависимостей электрофизических свойств пленок фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа может быть объяснен в рамках

многоуровневой модели прыжковой проводимости. Установлено, что во фталоцианине электроперенос может происходить как по собственным, так и по примесным центрам локализации, в зависимости от концентрации ионно-имплантированной примеси и концентрации адсорбированного кислорода.

Литература

1. Симон, Ж. Молекулярные полупроводники / Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. – М.: Мир, 1988. – 342 с.
2. Wright, J. D. Gas adsorption and conductivity of phthalocyanines / J. D. Wright // Progress in surface science. – 1989. – Vol. 31. – P. 1–60.

3. The modified metallphthalocyanines: Electron transport mechanism and gas sensing properties / A. E. Pochtenny [et al.] // Electron Technology. – 2000. – Vol. 33, № 1/2. – P. 145–152.

4. Источник ионов металлов: а. с. 1625258 СССР, МКИ 5 Н 01 J 37/02 / И. М. Белый, В. Ф. Бочаров, В. В. Поплавский, А. Е. Почтенный, Э. В. Ратников. – № 4684104/25; заявл. 30.03.89.

5. Почтенный, А. Е. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца / А. Е. Почтенный, А. В. Мицевич // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 56–61.

Поступила 02.03.2012